

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : 2 688 223  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : 92 02765

⑤1 Int Cl<sup>5</sup> : C 10 G 27/10

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 05.03.92.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 10.09.93 Bulletin 93/36.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
— FR.

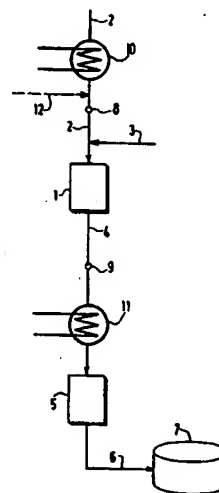
⑦2 Inventeur(s) : Marcilly Christian, Courty Philippe et  
Leporq Serge.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire :

⑤4 Nouveau procédé d'adoucissement de coupes pétrolières sans adjonction régulière de solution aqueuse alcaline, utilisant un catalyseur solide basique.

⑤7 Nouveau procédé d'adoucissement de coupes pétrolières par transformation en disulfures des mercaptans qu'elles contiennent, utilisant un catalyseur travaillant en l'absence d'addition régulière d'une solution aqueuse d'une base alcaline, ledit catalyseur étant constitué d'une combinaison d'au moins un alumino-silicate alcalin, de charbon actif et renfermant un chélate métallique.



FR 2 688 223 - A1



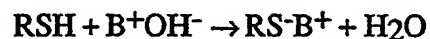
BEST AVAILABLE COPY

2nd Rpt  
5

La présente invention concerne l'adoucissement en lit fixe de coupes pétrolières par oxydation catalytique des mercaptans qu'elles contiennent en disulfures.

5 Dans son principe, une telle oxydation peut être réalisée simplement en mélangeant la coupe pétrolière à traiter et une solution aqueuse d'une base alcaline, telle la soude, dans laquelle on ajoute un catalyseur à base d'un chélate métallique, en présence  
10 d'un agent oxydant. La coupe pétrolière et la solution aqueuse de la base alcaline ne sont pas miscibles. C'est à l'interface de ces deux phases liquides que se produisent les étapes successives de la transformation des mercaptans en disulfures, à savoir :

. la transformation des mercaptans en mercaptides selon la  
15 réaction :



où  $\text{B}^+$  est le cation de la base considérée ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$  par exemple),

20 . l'oxydation des mercaptides et leur transformation en disulfures selon la réaction :



25 L'oxydabilité des mercaptans et donc leur aptitude à se transformer en disulfures dépendent de leur structure chimique. En règle générale, plus le nombre d'atomes de carbone de la chaîne aliphatique du mercaptan est élevé, plus sa réactivité est grande.

30 Dans le cas de coupes pétrolières contenant des mercaptans difficilement oxydables et surtout si les teneurs de ces derniers sont importantes (certaines coupes essences et certaines coupes kérosènes par exemple), il est préférable de traiter ces coupes  
35 pétrolières à l'aide d'un catalyseur supporté, en présence d'une

base alcaline et d'un agent oxydant. Un tel procédé est souvent désigné par l'appellation "procédé d'adoucissement en lit fixe". La base alcaline habituellement utilisée est le plus souvent la soude en solution aqueuse ; elle est introduite dans le milieu réactionnel soit  
5 en continu, soit par intermittence, pour maintenir les conditions d'alcalinité et la phase aqueuse nécessaires à la réaction d'oxydation. L'agent oxydant, généralement de l'air, est mélangé à la coupe pétrolière à adoucir. Le chélate métallique utilisé comme catalyseur est généralement une phtalocyanine métallique, telle la  
10 phtalocyanine de cobalt par exemple. La réaction a lieu généralement à une pression comprise entre 5 et  $30 \cdot 10^5$  Pascals, à une température comprise entre 20 et 70 °C. Il est bien connu de l'homme de l'art que lorsque la température est portée au-delà de 70 °C environ, la stabilité du catalyseur à base de chélate  
15 métallique diminue rapidement provoquant une dégradation des performances vis-à-vis de la réaction d'adoucissement.

Par ailleurs, il convient de renouveler la solution sodique qui s'épuise, d'une part, en raison des impuretés provenant de la  
20 charge, qui se dissolvent dans cette solution et la rendent impropre au recyclage et, d'autre part, en raison de la variation de la concentration de la base, qui diminue du fait de l'apport d'eau par la charge et de la transformation des mercaptans en disulfures.

25 Pour remédier à cet inconvénient, il a été proposé (notamment dans les brevets FR-2.343.043, US-4.498.978 et US-4.502.949) de supprimer l'utilisation de soude (ou de base) aqueuse. Toutefois, pour que la réaction puisse se dérouler normalement, les sites actifs du support doivent alors se trouver en  
30 contact avec les mercaptans présents dans la charge pétrolière, ce qui suppose un milieu homogène et donc l'absence d'une solution aqueuse. Or, il apparaît que les molécules d'eau déjà présentes dans la charge et surtout celles produites au cours de la réaction favorisent l'apparition à la surface du catalyseur d'une telle  
35 solution aqueuse, dont le maintien au-delà d'un certain seuil

conduit à un abaissement de l'activité catalytique. Il a donc été proposé soit d'intégrer dans le support un dessiccant solide (brevet US-4.498.978), soit de résorber périodiquement cette phase aqueuse par séchage du catalyseur à l'aide d'un solvant polaire  
5 miscible à l'eau tel qu'un alcool (brevet FR-2.640.636). Toutefois, ces solutions, si elles s'avèrent efficaces, conduisent nécessairement à des coûts d'exploitation relativement élevés.

L'art antérieur mentionne un grand nombre de supports  
10 utilisables pour réaliser un catalyseur susceptible de constituer un lit fixe, parmi lesquels :

- . des charbons actifs obtenus par pyrolyse de bois, de tourbe, de lignite, d'os ou de diverses autres matières carbonées ;
- 15 . des argiles et silicates naturels, comme la terre de diatomée, la terre à foulon, le kieselguhr, l'attapulгите, le feldspath, la montmorillonite, l'halloysite et le kaolin, et
- . des oxydes minéraux réfractaires naturels ou de synthèse, comme la silice, l'oxyde de zirconium, de thorium, de bore  
20 ou leurs mélanges.

Des améliorations importantes permettant de remédier partiellement ou totalement aux inconvénients précédemment cités ont été proposées dans les divers brevets suivants : EP-  
25 0.376.774, EP-0.252.853 et FR-2.651.791. Ces brevets mentionnent l'utilisation de catalyseurs solides constitués d'un support contenant :

60 % à 90 % en poids d'une matrice minérale, 5 à 35 % en  
30 poids de carbone pyrolysé ou de charbon actif et 0,05 à 10 % en poids de chélate métallique. Ces catalyseurs peuvent travailler avec une teneur en eau comprise entre 0,1 et 50 % en poids du support et ne nécessitent pas l'adjonction en continu d'une solution aqueuse alcaline. La partie minérale du support peut être choisie parmi un

ensemble de constituants incluant les alumines, les argiles, les aluminosilicates les silicates.

Ces derniers catalyseurs, quoique représentant un progrès certain par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur, ne sont réellement performants que sur des charges relativement pauvres en mercaptans (< 400 ppm environ). Ils s'avèrent inopérants sur des charges réputées difficiles, montrant notamment une chute rapide (en quelques jours ou quelques dizaines de jours) de leur activité. Dans ces cas défavorables, il peut être alors nécessaire d'ajouter en continu des petites quantités de solution aqueuse alcaline, ce qui pénalise le procédé utilisant ces catalyseurs et conduit à des rejets liquides (solution sodique contenant des impuretés notamment) qui posent les mêmes problèmes que ceux déjà évoqués précédemment.

On a découvert dans la présente invention que cet inconvénient pouvait être évité, voire supprimé, en utilisant un catalyseur dans lequel la matrice basique est obtenue par incorporation d'un ion alcalin ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) dans une structure oxyde mixte constituée essentiellement d'oxydes d'aluminium et de silicium combinés.

Lesdits aluminosilicates de métaux alcalins, plus particulièrement de sodium et surtout de potassium, caractérisés par un rapport atomique Si/Al de leur structure inférieur ou égal à 5 (c'est-à-dire un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  inférieur ou égal à 10) sont nettement plus performants que les autres composés minéraux cités précédemment. Ces aluminosilicates associés intimement à du charbon actif et à un chélate métallique présentent des performances catalytiques optimales en adoucissement lorsque le taux d'hydratation du catalyseur est compris entre 0,1 et 40 % et de préférence entre 1 et 25 % en poids de celui-ci.

Outre leurs performances catalytiques supérieures, ces aluminosilicates alcalins présentent l'avantage d'une très faible solubilité en milieu aqueux, ce qui permet leur utilisation prolongée à l'état hydraté pour traiter des coupes pétrolières auxquelles on  
5 ajoute régulièrement un peu d'eau ou, éventuellement, de solution aqueuse alcaline. Ce n'est pas le cas des composés minéraux du type silicates alcalins ou aluminates alcalins.

Ainsi, le procédé d'adoucissement en lit fixe de coupes  
10 pétrolières contenant des mercaptans selon l'invention peut être défini, de manière générale, comme comprenant le passage, dans des conditions d'oxydation, de la coupe pétrolière à traiter au contact d'un catalyseur poreux comprenant de 10 à 98 %, de  
15 préférence de 50 à 95 % en poids, d'au moins une phase solide minérale constituée d'un aluminosilicate alcalin ayant un rapport atomique Si/Al inférieur ou égal à 5, de préférence inférieur ou égal à 3, de 1 à 60 % en poids de charbon actif, de 0,02 à 2 % en  
20 poids d'au moins un chélate métallique et de 0 à 20 % en poids d'au moins un liant minéral ou organique. Ce catalyseur poreux présente une basicité déterminée selon la norme ASTM 2896 supérieure à 20  
milli-équivalents de potasse par gramme et une surface totale BET supérieure à  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , et contient à l'intérieur de sa porosité une  
phase aqueuse permanente représentant de 0,1 à 40 %, de  
préférence de 1 à 25 %, en poids du catalyseur sec.

25

Parmi les phases minérales basiques du type aluminosilicates (principalement de sodium et/ou de potassium) qui conviennent particulièrement bien, on peut citer un grand nombre de phases (dont la plupart sont décrites dans l'ouvrage de R.M. BARRER :  
30 Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Acad. Press., 1978) :

- lorsque l'alcalin est majoritairement le potassium :

35

- la kaliophilite :  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha \text{ SiO}_2$  ( $1,8 < \alpha < 2,4$ ) ;

- le feldspathoïde appelé leucite :  
 $K_2O, Al_2O_3, \alpha SiO_2$  ( $3,5 < \alpha < 4,5$ ) ;

5 - les zéolithes du type :

- phillipsite :  $(K, Na)O, Al_2O_3, \alpha SiO_2$  ( $3,0 < \alpha < 5,0$ ) ;

10

- ériionite ou offrétite :  $(K, Na, Mg, Ca)O, Al_2O_3, \alpha SiO_2$  ( $4 < \alpha < 8$ ) ;

- mazzite ou zéolithe Oméga (  $\Omega$  ) :  $(K, Na, Mg, Ca) O, Al_2O_3, \alpha SiO_2$  ( $4 < \alpha < 8$ ) ;

15

- zéolithe L :  $(K, Na)O, Al_2O_3, a SiO_2$  ( $5 < a < 8$ ).

- lorsque l'alcalin est le sodium :

20

- les aluminosilicates de sodium amorphes dont l'organisation cristalline ne peut être détectée par diffraction X et dont le rapport atomique Si/Al est inférieur ou égal à 5, et de préférence inférieur ou égal à 3 ;

25

- la néphéline :  $Na_2O, Al_2O_3, \alpha SiO_2$  ( $1,8 < \alpha < 2,4$ ) ;

30

- les tectosilicates du type :

- . sodalite,
- . analcime,
- . natrolite,
- . mésolite,
- . thomsonite,
- . clinoptilolite,
- . stilbite,
- . zéolithe Na-P1,
- . dachiardite,

35

- . chabasie,
- . gmélinite,
- . cancrinite,
- . faujasite comprenant les zéolithes synthétiques X et Y,
- 5 . zéolithe A.

D'une façon préférée, ledit aluminosilicate alcalin est obtenu par réaction en milieu aqueux d'au moins un argile (kaolinite, halloysite, montmorillonite, etc.) avec au moins un composé  
10 (hydroxyde, carbonate, acétate, nitrate, etc.) d'au moins un métal alcalin, notamment le sodium et, préférentiellement, le potassium, ce composé étant de préférence l'hydroxyde, suivie d'un traitement thermique à une température entre 90 et 600 °C, de préférence entre 120 et 350 °C.

15

L'argile peut aussi être traité thermiquement et broyé avant d'être mis au contact de la solution alcaline. Ainsi, la kaolinite et tous ses produits de transformation thermique (métakaolin, phase spinelle inverse, mullite) peuvent être utilisés selon le procédé de  
20 l'invention.

Lorsque l'argile considéré est le kaolin, la kaolinite et/ou le métakaolin constituent les réactifs chimiques de base préférés.

Comme chélate métallique, on pourra déposer sur le support  
25 tout chélate utilisé dans ce but dans la technique antérieure, en particulier les phtalocyanines, les porphyrines ou les corrines métalliques. On préfère particulièrement la phtalocyanine de cobalt et la phtalocyanine de vanadium. On utilise, de préférence, la phtalocyanine métallique sous forme d'un dérivé de cette dernière,  
30 avec une préférence particulière pour ses sulfonates disponibles dans le commerce, comme par exemple le mono-ou le disulfonate de phtalocyanine de cobalt et des mélanges de ceux-ci.

Les conditions réactionnelles mises en oeuvre pour réaliser le  
35 procédé de l'invention diffèrent principalement des conditions



connues des procédés de l'art antérieur par l'absence de base aqueuse, une température et une vitesse spatiale horaire plus élevées. En général, les conditions adoptées sont les suivantes :

- température : 20 à 100 °C,
- pression :  $10^5$  à  $30.10^5$  Pascal,
- quantité d'agent oxydant air : 1 à 3 kg/kg de mercaptans,
- vitesse spatiale horaire en v.v.h.  
(volume de charge par volume de catalyseur et par heure) : 1 à 10.

5

La teneur en eau du catalyseur utilisé dans la présente invention peut varier en cours d'opération dans deux directions opposées :

10

1/ Si la coupe pétrolière à adoucir est préalablement séchée, elle peut entraîner progressivement, en la dissolvant, l'eau présente à l'intérieur de la porosité du catalyseur. Dans ces conditions, la teneur en eau de ce dernier diminue régulièrement et peut ainsi descendre en dessous de la valeur limite de 0,1 % en poids.

15

20

2/ Inversement, si la coupe pétrolière à adoucir est saturée en eau et compte tenu du fait que la réaction d'adoucissement s'accompagne de la production d'une molécule d'eau par molécule de disulfure formée, la teneur en eau du catalyseur peut augmenter et atteindre des valeurs supérieures à 25 % et surtout 40 % en poids, valeurs auxquelles les performances du catalyseur se dégradent.

25

Dans le premier cas, de l'eau peut être ajoutée, en quantité adéquate, à la coupe pétrolière, en amont du catalyseur de manière continue ou discontinue pour maintenir le degré d'hydratation à l'intérieur de l'intervalle désiré.

Dans le second cas, il suffit que la température de la charge soit fixée à une valeur suffisante, inférieure à 80 °C, pour solubiliser l'eau de réaction résultant de la transformation des mercaptans en disulfures. La température de la charge est ainsi choisie de manière à maintenir la teneur en eau du support entre 0,1 et 40 % en poids du support et, de préférence, entre 1 et 25 % en poids de celui-ci.

Cet intervalle de valeurs prédéterminées de teneurs en eau du support dépendra, bien entendu, de la nature même du support catalytique utilisé lors de la réaction d'adoucissement. En effet, le demandeur a constaté, conformément au brevet FR-2.651.791, que si de nombreux supports catalytiques sont susceptibles d'être utilisés sans soude (ou sans base) aqueuse, leur activité ne se manifestera que lorsque leur teneur en eau (également appelée taux d'hydratation du support) est maintenue dans un intervalle de valeurs relativement étroit, variable suivant les supports, mais apparemment lié à la teneur du support en silicate et à la structure de ses pores.

Une forme de mise en oeuvre de l'invention sera décrite ci-après en détail, à titre d'exemple non limitatif, en référence à la figure unique du dessin annexé.

Cette figure représente un schéma de mise en oeuvre en continu du procédé conforme à l'invention.

Dans cette forme de mise en oeuvre, l'alimentation du réacteur 1 en coupe pétrolière à adoucir s'effectue par la ligne 2, dans laquelle l'agent oxydant, de l'air par exemple, est introduit directement par la ligne 3. La coupe pétrolière traitée est évacuée par la ligne 4, qui alimente un système de filtre 5, destiné à éliminer les traces d'eau et de soufre naissant souvent produit au cours de l'oxydation des mercaptans et non retenu par le support.

La charge traitée est ensuite transférée par la ligne 6 à une enceinte de stockage 7.

Conformément à l'invention, des sondes de mesure 8 et 9, placées respectivement en amont et en aval du réacteur 1, permettent de déterminer en permanence les teneurs en eau et en mercaptans à l'entrée et à la sortie de celui-ci. Il est ainsi possible de vérifier en continu si la teneur en eau du support catalytique croît ou décroît. Une action corrective peut alors être réalisée par modification de la quantité de chaleur apportée à la charge par un échangeur thermique 10 placé sur la ligne 2 en amont du réacteur 1.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention sans en limiter la portée. Les exemples 3 et 4 décrivent la préparation des catalyseurs testés à titre de comparaison.

#### EXEMPLE 1

#### PREPARATION DU CATALYSEUR SX1 SELON L'INVENTION

20

A 272 g de kaolin sec commercialisé par les établissements FONJAC, dont le degré de pureté est 83 % environ (principales impuretés en % poids :  $\text{TiO}_2 = 0,2$  ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,9$  ;  $\text{CaO} = 0,15$  ;  $\text{K}_2\text{O} = 1,5$  ;  $\text{Na}_2\text{O} = 0,1$  ;  $\text{MgO} = 0,2$  ; quartz = 6,0 ; micas + feldspathoïdes = 8,0) on ajoute 200  $\text{cm}^3$  d'une solution aqueuse contenant 130 g de KOH.

Le mélange est mélangé quelques minutes à la température ambiante. puis est porté à 60 °C. La pâte liquide obtenue est alors malaxée pendant 30 minutes à cette température de 60 °C.

87 g de charbon actif de la Société NORIT d'une surface spécifique de 550  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  environ sont humidifiés par 77  $\text{cm}^3$  d'une solution aqueuse contenant 20 g de KOH.

35

Le charbon actif ainsi humidifié est ajouté à la pâte liquide de kaolin alcalinisé précédente et l'ensemble est malaxé pendant 30 minutes environ dans un malaxeur à pales puis est légèrement chauffé (vers 70 à 80 °C environ) pour l'amener à l'état de pâte  
5 plastique permettant une mise en forme par extrusion.

Les extrudés obtenus de 1,6 mm de diamètre et coupés à une longueur comprise entre 3 et 10 mm, sont séchés à 200 °C pendant  
10 12 heures. Les extrudés séchés sont très durs et très résistants à l'écrasement. Une analyse structurale par diffraction X révèle que la structure de la kaolinite initiale est entièrement transformée à la température de 200 °C en kaliophilite de composition  $K_2O$ ,  $Al_2O_3$ ,  $2SiO_2$ .

15

Le solide ainsi extrudé est lavé 3 fois successivement dans 2 litres d'eau permutée, à température ambiante, pendant 30 minutes. Il est plongé ensuite dans 2 litres d'une solution contenant 1,0 g par litre de phtalocyanine de cobalt sulfonée du type  
20 commercialisé par la Société Française PROCATALYSE sous l'appellation "LCPS". L'ensemble est agité à température ambiante pendant 30 heures ; puis le solide est filtré et lavé une fois dans 1 litre d'eau distillée, à température ambiante.

Ce catalyseur contient environ      20 % en poids de carbone,  
   18,5 % en poids de potassium,  
   32,5 % en poids de silice,  
   et    4,9 g de LCPS par kg de support.

25

Sa surface est de  $125 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et sa basicité de 36 meq. KOH par g.

Ce catalyseur est ensuite séché lentement à 50 °C dans une étuve jusqu'à atteindre une teneur résiduelle en eau de 6 % en  
30 poids. Ce catalyseur est appelé SX 1.

**EXEMPLE 2****PREPARATION DU CATALYSEUR SX2 SELON L'INVENTION**

5

On prépare tout d'abord une pâte liquide, comme décrit dans l'exemple 1, constituée de 187 g de kaolin sec et 135 cm<sup>3</sup> d'une solution contenant 90 g de potasse KOH. Cette pâte est malaxée à 60 °C pendant 15 minutes.

10

A 87 g de charbon actif, on ajoute 60 cm<sup>3</sup> d'une solution contenant 33 g de silice sous forme d'orthosilicate de potassium commercial. On ajoute ensuite 40 cm<sup>3</sup> d'une solution contenant 28 g d'alumine sous forme de nitrate d'aluminium. Ce mélange est malaxé à 50 °C pendant 30 minutes. Puis on ajoute 40 cm<sup>3</sup> d'une solution contenant 30 g de KOH. On malaxe encore l'ensemble pendant 30 minutes environ.

La pâte de kaolin alcalinisée est ensuite mélangée à la combinaison de charbon actif et de silicoaluminate amorphe de potassium. L'ensemble est malaxé pendant 15 minutes, puis est légèrement chauffé pour l'amener à l'état de pâte plastique permettant une extrusion aisée.

Le support sous forme d'extrudés ainsi obtenu est soumis ensuite aux mêmes traitements que ceux de l'exemple 1.

Le catalyseur résultant de ces traitements contient environ :

20 % en poids de carbone,  
14,5 % en poids de potassium,  
et 4,8 g de LPCS par kg de support,

Sa surface est de 131 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> et sa basicité de 35 meq. KOH par g.

30

L'analyse structurale par diffraction X du catalyseur obtenu révèle que ici encore la partie minérale est essentiellement constituée de kaliophilite.

- 5 Ce catalyseur est ensuite séché lentement à 50 °C dans une étuve jusqu'à atteindre une teneur résiduelle en eau de 8 % en poids.

Ce catalyseur est appelé SX2.

### 10 EXEMPLE 3

#### PREPARATION DU CATALYSEUR SX3 NON CONFORME A L'INVENTION

- 100 g de charbon actif sont mouillés par 88 cm<sup>3</sup> d'une  
15 solution aqueuse.

- 400 g d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous forme de pseudoboehmite en poudre, commercialisée sous l'appellation "gel Condéa SB3" par la société CONDEA, sont acidifiés par 580 cm<sup>3</sup> d'une solution contenant  
20 28 g d'acide nitrique pur.

- Le charbon actif humidifié est ajouté à l'alumine acidifiée et est malaxé pendant 30 minutes jusqu'à obtention d'une pâte homogène. On sèche ensuite le produit vers 70-80 °C pendant  
25 quelques minutes tout en malaxant jusqu'à obtention d'une pâte épaisse extrudable. Après extrusion, le produit est séché à 200 °C sous air pendant 12 heures puis calciné à 500 °C sous azote pendant 2 heures.

- 30 Le support sous forme d'extrudés ainsi obtenu est soumis ensuite aux mêmes traitements que ceux des exemples 1 et 2.

Le catalyseur résultant de ces traitements contient environ :

- 35 20 % en poids de carbone,

et 3,8 g de LCPS par kg de support.

Sa surface est de  $282 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et sa basicité de 10 meq. KOH par g.

- 5 Il est séché lentement à  $50^\circ\text{C}$  dans une étuve jusqu'à atteindre une teneur résiduelle en eau de 6 % en poids. Il est appelé dans la suite SX3.

#### EXEMPLE 4

#### 10 PREPARATION DU CATALYSEUR SX4 NON CONFORME A L'INVENTION

100 g de charbon actif sont mouillés par  $88 \text{ cm}^3$  d'une solution aqueuse contenant 10 g de KOH.

15

400 g d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sous forme de pseudoboehmite en poudre, commercialisée sous l'appellation "gel Condéa SB3" par la société CONDEA, sont acidifiés par  $540 \text{ cm}^3$  d'une solution contenant 28 g d'acide nitrique pur.

20

- Le charbon actif humidifié et alcalinisé est ajouté à l'alumine acidifiée et le mélange est malaxé pendant 30 minutes pour obtenir une pâte homogène. On ajoute ensuite lentement, tout en malaxant,  $40 \text{ cm}^3$  d'une solution contenant 10 g de KOH. On malaxe encore 25 pendant 30 minutes puis on sèche à  $70-80^\circ\text{C}$  jusqu'à obtention d'une pâte épaisse extrudable. Après extrusion, le solide est séché à  $200^\circ\text{C}$  sous azote pendant 2 heures.

- Le support sous forme d'extrudés ainsi obtenu est soumis 30 ensuite aux mêmes traitements que ceux des exemples 1, 2 et 3.

Le catalyseur résultant de ces traitements contient environ :

20 % en poids de carbone

2,6 % en poids de potassium

et 5,1 g de LCPS par kg de support.

Sa surface est de  $244 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et sa basicité de 16 meq. KOH par g.

5 Ce catalyseur est ensuite séché lentement à  $50^\circ\text{C}$  dans une étuve jusqu'à atteindre une teneur résiduelle en eau de 6 % en poids. Il est appelé dans la suite SX4.

### EXEMPLE 5

#### 10 EVALUATION ET COMPARAISON DES PROPRIETES DES CATALYSEURS SX1, SX2, SX3 et SX4 DANS UN TEST D'ADOUCCISSEMENT DE COUPES PETROLIERES

15 La charge utilisée pour le test d'adoucissement est un kérosène obtenu à partir d'un brut Iranian light. Les caractéristiques de ce kérosène sont donnés dans le Tableau 1 suivant :

20 **TABLEAU 1**  
**CARACTERISTIQUES DU KEROSENE A ADOUCIR**

R-SH (ppm)	167
TAN (mgKOH/g)	0,050
COULEUR SAYBOLT	25
SOUFRE TOTAL % pds	0,285
POINT INITIAL $^\circ\text{C}$	151
POINT FINAL $^\circ\text{C}$	243
MASSE VOLUMIQUE g/l	0,8
TENEUR EN EAU (ppm)	150
PHENOLS (ppm)	610
THIOPHENOLS (ppm)	<10



Les 4 catalyseurs ont été évalués et comparés sur cette charge dans les conditions opératoires suivantes :

- Température = 40 °C
- Pression = 0,7 MPa (7 bars) relatif
- VVH = variable de 1 à 7 (heure)<sup>-1</sup>
- débit d'air = variable de 1 à 1,2 fois la stoechiométrie de la réaction.

- 5 Les résultats obtenus sur plusieurs dizaines ou centaines d'heures de test selon le cas, avec les catalyseurs SX1, SX2, SX3 et SX4 sont présentés respectivement dans les tableaux 2, 3, 4 et 5.

**TABEAU 2**  
**RESULTATS OBTENUS AVEC LE CATALYSEUR SX1**

TEMPS (heure)	TEMPER (°C)	PRESSION (Bars rel)	STOECHIO	VVH (heure-1)	R-SH (ppm)	DOCTOR Test
0	40	7	1,2	1		
13	40	7	1,2	1	5,5	négatif
37	40	7	1,2	1	0,5	négatif
45		Passage à VVH = 1,7				négatif
61	40	7	1,2	1,7	0,5	négatif
85	40	7	1,2	1,7	0,9	négatif
109	40	7	1,2	1,7	0,9	négatif
133	40	7	1,2	1,7	0,6	négatif
135		Passage à VVH=1,7 et stoechiométrie = 1,1				négatif
159	40	7	1,1	1,7	1,6	négatif
183	40	7	1,1	1,7	1,7	négatif
184		Passage à stoechiométrie = 1				négatif
207	40	7	1,0	1,7	0,8	négatif
231	40	7	1,0	1,7	1	négatif
251	40	7	1,0	1,7	1,4	négatif
275	40	7	1,0	1,7	1,8	négatif
299	40	7	1,0	1,7	0,4	négatif
323	40	7	1,0	1,7	1,5	négatif
347	40	7	1,0	1,7	1,2	négatif
371	40	7	1,0	1,7	1,1	négatif

**TABLEAU 3**  
**RESULTATS OBTENUS AVEC LE CATALYSEUR SX2**

TEMPS (heure)	TEMPER (°C)	PRESSION (Bars rel)	STOECHIO	VVH (heure-1)	R-SH (ppm)	DOCTOR Test
0	40	7	1,0	1,7		
15	40	7	1,0	1,7	1,1	négatif
38	40	7	1,0	1,7	3,1	négatif
50	40	7	1,0	1,7	0,5	négatif
62	40	7	1,0	1,7	0,7	négatif
110	40	7	1,0	1,7	0,9	négatif
130	40	7	1,0	1,7	0,9	négatif
155	40	7	1,0	1,7	1,0	négatif
182	40	7	1,0	1,7	0,8	négatif
207	40	7	1,0	1,7	1,2	négatif
230	40	7	1,0	1,7	1,1	négatif
243	40	7	1,0	1,7	0,8	négatif
265	40	7	1,0	1,7	0,9	négatif
275	40	7	1,0	1,7	0,9	négatif
310	40	7	1,0	1,7	1,0	négatif
320	40	7	1,0	1,7	1,2	négatif
380	40	7	1,0	1,7	1,2	négatif

**TABLEAU 4**  
**RESULTATS OBTENUS AVEC LE CATALYSEUR SX3**

5

TEMPS(heure)	TEMPER.(°C)	PRESSION (Bars rel)	STOECHIO	VVH (heure-1)	R-SH (ppm)	DOCTOR Test
0	40	7	1,0	1,7	-	-
10	40	7	1,1	1,7	6,5	positif
20	40	7	1,2	1,0	10,0	positif
40	40	7	1,2	1,0	18,1	positif
55	40	7	1,2	1,0	30,5	positif
80	40	7	1,2	1,0	45,5	positif
95	40	7	1,2	1,0	62,0	positif

**TABLEAU 5**  
**RESULTATS OBTENUS AVEC LE CATALYSEUR SX4**

10

TEMPS (heure)	TEMPER (°C)	PRESSION (Bars rel)	STOECHIO	VVH (heure-1)	R-SH (ppm)	DOCTOR Test
0	40	7	1,0	1,7		
13	40	7	1,0	1,7	2,2	négatif
25	40	7	1,0	1,7	4,1	négatif
42	40	7	1,1	1,0	5,5	positif
50	40	7	1,2	1,0	9,5	positif
82	40	7	1,2	1,0	14,1	positif
105	40	7	1,2	1,0	20,8	positif

Il est clair, au vu de ces résultats, que les deux catalyseurs SX1 et SX2 conformes à la présente invention possèdent des propriétés d'adoucissement de la charge kérosène utilisée ici nettement supérieures à celles des catalyseurs SX3 et SX4.

15

Notamment leur activité en conversion des mercaptans en disulfures et la stabilité de leurs performances au cours du temps sont nettement améliorées.

## REVENDEICATIONS

- 5 1. Procédé d'adoucissement d'une coupe pétrolière contenant des mercaptans dans lequel on soumet ladite coupe pétrolière à des conditions d'oxydation par passage de celle-ci en présence d'air au contact d'un catalyseur poreux, ledit procédé étant caractérisé en ce que ledit catalyseur comprend de 10 à 98 % en poids d'au moins une phase solide minérale constituée d'un aluminosilicate  
10 alcalin ayant un rapport atomique Si/Al inférieur ou égal à 5, de 1 à 60 % en poids de charbon actif, de 0,02 à 2 % en poids d'au moins un chélate métallique et de 0 à 20 % en poids d'au moins un liant minéral ou organique, présente une basicité déterminée selon la norme ASTM 2896 supérieure à 20 milli-équivalents de  
15 potasse par gramme et une surface totale BET supérieure à 10 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, et contient à l'intérieur de sa porosité une phase aqueuse permanente représentant de 0,1 à 40 % en poids du catalyseur sec.
- 20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport Si/Al de l'aluminosilicate alcalin est inférieur ou égal à 3.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'aluminosilicate alcalin est un aluminosilicate de sodium ou  
25 de potassium.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'aluminosilicate de potassium est la kaliophilite de formule approchée K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$  SiO<sub>2</sub>,  $\alpha$  ayant une valeur de 1,8 à 2,4.  
30
5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'aluminosilicate de potassium est la leucite de formule approchée K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$  SiO<sub>2</sub>,  $\alpha$  ayant une valeur de 3,5 à 4,5.

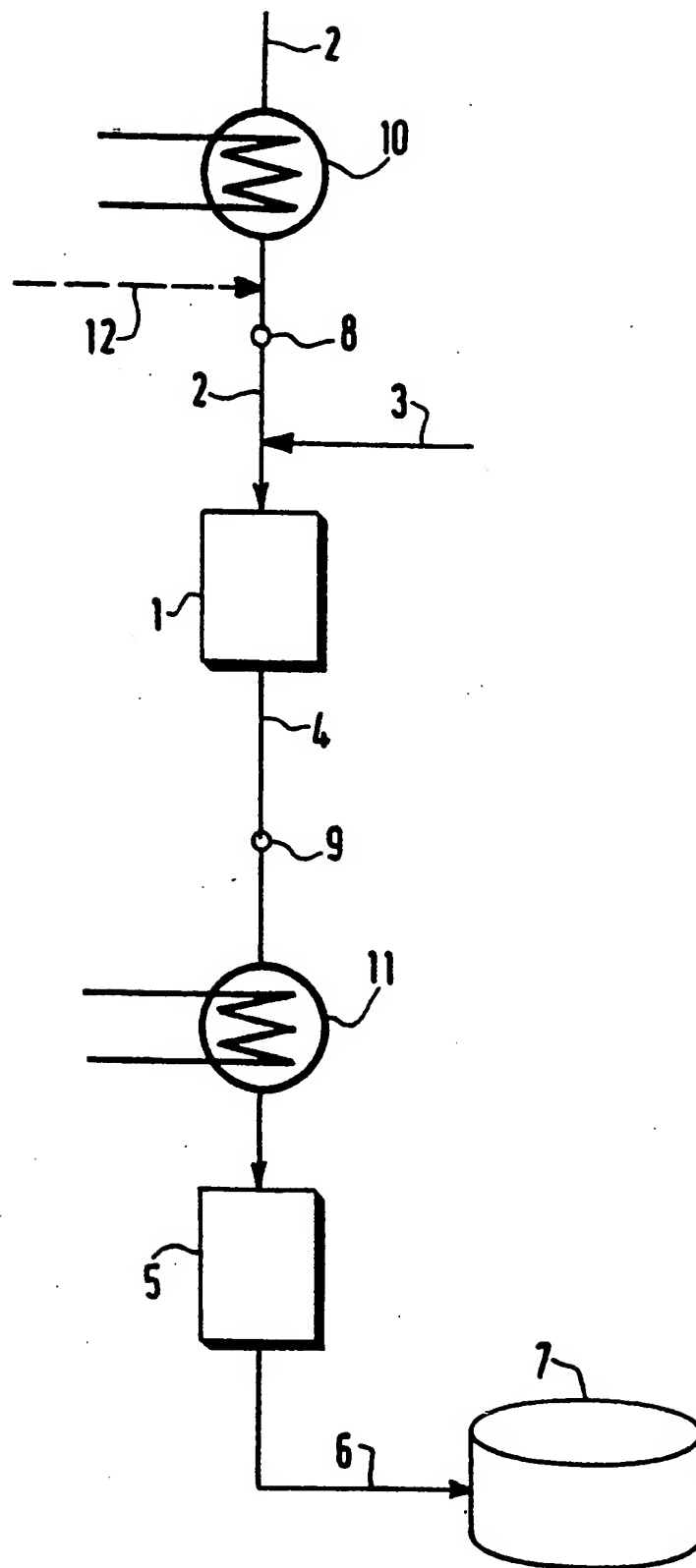
6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'aluminosilicate de sodium est la néphéline de formule approchée  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha \text{SiO}_2$ ,  $\alpha$  ayant une valeur de 1,8 à 2,4.
- 5 7. Procédé selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que l'aluminosilicate de sodium et/ou de potassium est obtenu par réaction en milieu aqueux d'au moins un argile avec de l'hydroxyde de sodium et/ou de l'hydroxyde de potassium, suivie d'un traitement thermique à une température comprise  
10 entre 90 et 600 °C.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'argile est au préalable activé thermiquement puis broyé, avant sa mise en contact avec l'hydroxyde de sodium et/ou l'hydroxyde  
15 de potassium en milieux aqueux.
9. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'aluminosilicate alcalin est constitué au moins en partie d'une zéolithe contenant au moins majoritairement du potassium.  
20
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'aluminosilicate alcalin représente 50 à 95 % en poids du catalyseur d'adoucissement, calculé par rapport au poids de catalyseur sec.  
25
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le chélate métallique que contient le catalyseur est une phtalocyanine de cobalt.
- 30 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que la quantité de phase aqueuse permanente est comprise entre 1 et 25 % en poids par rapport au catalyseur sec.
- 35 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que la température est de 20 à 100 °C, la pression de  $10^5$  à

$30 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , la proportion d'air de 1 à 3 kg/kg de mercaptans et la vitesse spatiale horaire de 1 à 10.

- 5 14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la température est choisie de manière à maintenir la teneur en eau du support dans l'intervalle désiré.
- 10 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la coupe pétrolière traitée est choisie parmi les essences et les kérosènes.



1/1



INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FR 9202765  
FA 468046

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,A	FR-A-2 651 791 (TOTAL)  * revendications 1,4,5,6,9,12,13 * * page 5, ligne 35 - ligne 38 * * page 10, ligne 3 - ligne 8 * ----	1, 11, 12, 13, 14, 15
D,A	EP-A-0 252 853 (TOTAL)  * revendications 1,2,9,10,15 * ----	1, 2, 11, 13, 15
D,A	US-A-4 498 978 (UOP)  -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C10G
Date d'achèvement de la recherche 23 NOVEMBRE 1992		Examinateur OSWALD DE HERDT
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**